

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C25B 1/00, H01M 4/52	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68462 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00)
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 48%;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03684 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. April 2000 (25.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 21 313.5 7. Mai 1999 (07.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): H.C. STARCK GMBH & CO. KG [DE/DE]; Im Schleeke 78-91, D-38642 Goslar (DE). <i>04.12.2000 Rsp</i> (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLBRICH, Armin [DE/DE]; Alte Dorfstrasse 20, D-38723 Seesen (DE). STOLLER, Viktor [DE/DE]; Am Wildpark 17, D-38667 Bad Harzburg (DE). MEESE-MARKTSCHIEFFEL, Juliane [DE/DE]; Nussanger 8, D-38640 Goslar (DE). SCHRUMPF, Frank [DE/DE]; Abzuchtstrasse 12, D-38640 Goslar (DE). SCHMOLL, Josef [DE/DE]; Rudolf-Nickel-Weg 3, D-38642 Goslar (DE). GILLE, Gerhard [DE/DE]; Spitalstrasse 8, D-38640 Goslar (DE). (74) Anwalt: DROPE, Rüdiger; D-51368 Leverkusen (DE). </div> <div style="width: 48%; vertical-align: top;"> (81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </div> </div>		

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NICKEL HYDROXIDES

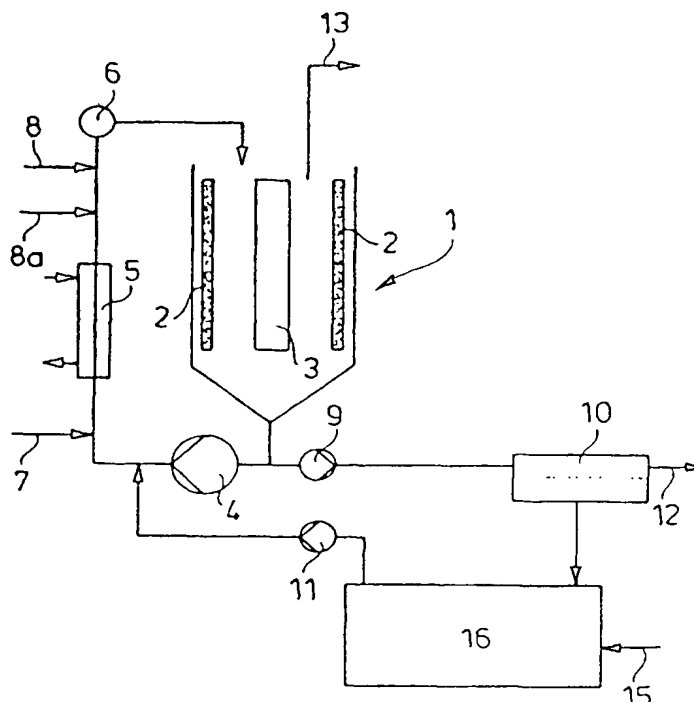
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON NICKELHYDROXIDEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing spherical nickel hydroxide by anodically dissolving a nickel electrode and by precipitating nickel hydroxide in a completely and thoroughly mixed electrolysis cell. An electrolysis brine with a content of 20 to 50 g/l chloride ions and 1 to 7 g/l ammonia with a pH-value of 9.5 to 11.5 and a temperature of 45 to 60° C is used.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid durch anodische Auflösung einer Nickelelektrode und Fällung von Nickelhydroxid in einer vollständig durchmischten Elektrolysezelle beschrieben, wobei eine Elektrolysesole mit einem Gehalt von 20 bis 50 g/l Chloridionen und 1 bis 7 g/l Ammoniak mit einem pH-Wert von 9,5 bis 11,5 und einer Temperatur von 45 bis 60°C eingesetzt wird.



STA 144-WO

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxiden

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nickelhydroxi-
den durch anodische Auflösung von Nickelmetall in einer Elektrolysezelle bei voll-
ständig durchmischter Elektrolysesole.

Für die Herstellung von Nickelhydroxiden sind insbesondere zwei Verfahren be-
kannt, nämlich die chemische Fällung der Hydroxide aus Nickelsalzlösungen durch
Zugabe von Alkalilaugen und andererseits die anodische Auflösung von Nickel in
einer Elektrolysezelle, wobei an der Kathode unter Bereitstellung der entsprechenden
Hydroxidionen Wasserstoff freigesetzt wird.

Der chemische Fällungsprozeß hat den Nachteil, daß die aufgrund der Neutralisa-
tionsreaktion stöchiometrisch anfallenden Neutralsalze entsorgt oder aufgearbeitet
werden müssen. Dagegen gelingt es bei elektrolytischen Prozessen weitgehend, die
Leitsalz-haltige Sole nach Abtrennung des gefällten Hydroxides im Kreislauf zu fah-
ren, so daß der Anfall von Neben- und Abfallprodukten weitgehend vermieden wer-
den kann. Zumindest theoretisch sollten elektrolytische Prozesse aufgrund der ge-
ringeren Konzentrationen der Reaktionspartner in der Fällungssuspension (Elektro-
lysesole) zu gleichmäßigeren Produkten führen. Dem steht allerdings die Tendenz
zur Ausbildung von anodischen und/oder kathodischen Ablagerungen bzw. Ablage-
rungen auf gegebenenfalls vorhandenen Diaphragmen oder Membranen aufgrund der
an den jeweiligen Grenzschichten stark abweichenden Konzentrationen, Potential-
und/oder pH-Werten entgegen, so daß die Einstellung und Aufrechterhaltung von im
Hinblick auf die Produkteigenschaften optimalen Prozeßbedingungen behindert ist,
bzw. die Elektrolyse gar nicht erst im Gleichgewicht betrieben werden kann.

Es ist ferner, beispielsweise aus der japanischen Offenlegungsschrift 56-143 671 vom
9. November 1981, bekannt, zur Herstellung dichter Nickelhydroxidpulver die che-
mische Fällung aus wäßrigen Lösungen von Nickel-Ammin-Komplexsalzen vor-

5 zunehmen, aus denen Nickelhydroxid mit erheblich reduzierter Fällungsgeschwindigkeit ausfällt, so daß sich eine dichtere Partikelstruktur ausbildet. Ferner wird durch das aufgrund der Gegenwart von Ammoniak in der Fällungslösung veränderte Kristallisations-/Lösungsgleichgewicht die Ausbildung sphäroidischer Agglomerate begünstigt.

10 Wird der Komplexbildner bei dem elektrolytischen Prozeß eingesetzt, kann es zur Störung des Prozesses kommen, da Ni(II) in Ni(II)-Amminkomplexen leichter kathodisch reduziert wird als im Ni(II)-Hexaquokomplexion. Das abgeschiedene Ni bildet lockere Ablagerungen auf der Kathode. Dem wird gemäß EP-A-684 324 dadurch entgegengewirkt, daß die Elektrolysezelle mittels einer Hydroxidionen-
15 durchlässigen Membran in einen Anoden- und einen Kathodenraum aufgeteilt wird. Zur Vermeidung von Nickelhydroxid-Ablagerungen sowohl an der Membran als auch an der Anode ist es dabei erforderlich, sehr hohe Ammoniakkonzentrationen einzusetzen, so daß die Hydroxidausfällung erst außerhalb des Reaktors unter Temperaturerhöhung erfolgt. Nachteilig an dem Membran-Elektrolyse-Verfahren ist die durch die Membran bedingte erhöhte Elektrolysespannung, sowie der Einsatz der Membran selbst, der technologisch diffizil (Verstopfungsprobleme) ist, die Verfahrenskosten erhöht und damit kommerzielle Anwendungen erschwert.

20 Es wurde nun gefunden, daß die Erzeugung von sphärischem Nickelhydroxid durch anodische Auflösung von Nickel direkt in einer vollständig durchmischten Elektrolysezelle gelingt, wenn die Elektrolysesole vergleichsweise niedrige Ammoniakgehalte von 1 bis 5 g/l aufweist und ferner der Chloridionengehalt, der pH-Wert und die
25 Temperatur der Sole in bestimmten Grenzen gehalten werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren wesentlich scheint zu sein, daß sich auf der Anode ein quasi stationärer Niederschlag von basischem Nickelsalz ausbildet, der offenbar die Funktion einer Kationenaustauschermembran übernimmt, d.h. für Chlorid- und Hydroxyd-Ionen undurchlässig ist. Die anodisch aufgelösten Nickelionen
30 treffen von der Anodenseite her auf die Ablagerung und werden dort als basisches

Nickelchlorid eingebaut. Von der Elektrolytseite her werden offenbar Nickel-Ammonium-Komplexe, die weniger als 4 Liganden aufweisen und daher relativ instabil sind, abgelöst. Dabei scheint die Amminkomplex-Bildung durch eine elektrolytseitig an der "Membran" sich ausbildenden, im Vergleich zur Solekonzentration OH-Ionen-armen Grenzschicht begünstigt. Nach Verlassen der OH-Ionen-armen Grenzschicht zerfallen die Amminkomplexe, bevor es zur Nickelabscheidung an der Kathode kommt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid durch anodische Auflösung einer Nickelelektrode und Fällung von Nickelhydroxid in einer vollständig durchmischten Elektrolysezelle, das dadurch gekennzeichnet ist, daß eine Elektrolysesole mit einem Gehalt von 20 bis 50 g/l Chloridionen und 1 bis 7 g/l Ammoniak, einem pH-Wert von 9,5 bis 11,5 und einer Temperatur von 45 bis 60°C eingesetzt wird. Vorzugsweise soll das molare Verhältnis von Chloridionen zu Ammoniak 2 bis 10 betragen.

Zur Dotierung des Produktes mit Sulfat kann dem Elektrolyten zusätzlich Natriumsulfat zugesetzt werden.

Vorzugsweise weist die Elektrolysesole einen pH-Wert von unter 11, insbesondere bevorzugt zwischen 10 und 10,5 (bei Reaktionstemperatur) auf. Die Chloridionen-Konzentration wird durch eine wäßrige Lösung von Alkalichloriden bereitgestellt. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt durch Dosierung einer Alkalihydroxid-Lösung bzw. Salzsäure in Abhängigkeit von einer kontinuierlichen pH-Wert-Messung.

Erfindungsgemäß wird unter einer "vollständig durchmischten Elektrolysezelle" eine einheitliche Elektrolysezelle verstanden, in der Anode und Kathode in Kontakt mit im wesentlichen derselben Sole stehen, d.h. in der keine bauartbedingte Auftrennung des Zellraumes in einen Anoden- und einen Kathodenraum durch Diaphragmen oder Membranen erfolgt. Dabei bleibt die in situ gebildete Membranfunktion der Ablagerungen von basischem Nickelsalz außer Betracht. "Vollständig durchmischte" schließt

erfindungsgemäß ferner ein, daß die Sole selbst mit Ausnahme von Grenzschicht-Effekten in der Nähe der Anodenflächen eine gleichmäßige Zusammensetzung aufweist, was durch eine turbulente Durchmischung sichergestellt wird. Dies wird dadurch erreicht, daß der Elektrolysezelle ständig über ein außerhalb der Zelle angeordnetes Rohrleitungssystem, das eine Pumpe enthält, Sole entzogen und diese wieder in die Zelle zurückgeführt wird, d.h. die Sole wird durch die Elektrolysezelle umgepumpt. Die Umpumpgeschwindigkeit der Sole beträgt vorzugsweise mindestens das 100-fache des Füllvolumens der Zelle, insbesondere bevorzugt mehr als das 200-fache und besonders bevorzugt das 400- bis 1000-fache des Füllvolumens der Elektrolysezelle. Durch die hohe Umpumpgeschwindigkeit von mindestens 20 cm/s in der Zelle wird gewährleistet, daß in der Elektrolysezelle dieselben Soleparameter herrschen, wie im Umpumpkreislauf außerhalb der Zelle. Insbesondere wird durch die hohe Umpumpgeschwindigkeit gewährleistet, daß der Temperaturanstieg in der Sole beim einmaligen Durchgang minimal ist. Die Temperaturregelung erfolgt durch einen im Umpumpkreislauf außerhalb der Zelle vorgesehenen Wärmeaustauscher.

Als Nebenprodukt des Verfahrens entsteht kathodisch abgeschiedener Wasserstoff, der oberhalb der Sole aus der Zelle abgezogen wird. Die dispergierten Wasserstoffbläschen sorgen zusätzlich für eine turbulente Vermischung der Sole.

Die mittlere Verweilzeit der Sole beträgt vorzugsweise 3 bis 5 Stunden, d.h. es werden stündlich jeweils $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ des Füllvolumens der Zelle aus dem Umpumpkreislauf ausgeschleust, die Nickelhydroxidteilchen von der ausgeschleusten Sole abgetrennt und die Sole in den Umpumpkreislauf zurückgeführt.

Die Abtrennung der Nickelhydroxidteilchen kann durch Filtration oder unter Einsatz von Zentrifugalkräften z.B. in einer Dekanterzentrifuge erfolgen. Das abgetrennte Nickelhydroxid wird anschließend zunächst mit VE-Wasser, anschließend mit verdünnter, z.B. 1-molarer, Natronlauge und danach erneut mit VE-Wasser gewaschen und danach getrocknet.

Die elektrolytische Auflösung von Nickel wird vorzugsweise bei einer Stromdichte von 500 bis 2000 A/m² durchgeführt. Die erforderliche Spannung beträgt je nach Elektrodenabstand 2,2 bis 4 Volt. Es wird eine anodische Faraday'sche Stromausbeute von mehr als 98 % erzielt.

5

Für den Einsatz in wiederaufladbaren alkalischen Batterien wird bevorzugt dotiertes Nickelhydroxid hergestellt. Als Dotierungselemente kommen insbesondere Kobalt, Zink, Cadmium, Magnesium, Aluminium, Kupfer, Chrom, Eisen, Scandium, Yttrium, Lanthan, Lanthanoide, Bor, Gallium oder Mangan in Frage. Die Dotierelemente werden bevorzugt in Form ihrer wäßrigen Chloride kontinuierlich vorzugsweise in den Umpumpkreislauf außerhalb der Zelle eingespeist, und zwar in einem solchen Mengenverhältnis zu dem elektrolytisch aufgelösten Nickel, das der späteren Dotiermenge entspricht. Ferner ist es notwendig, zur Aufrechterhaltung des Ammoniak/Chlorid-Verhältnisses gleichzeitig eine entsprechende Menge Ammoniak einzuleiten. Über die pH-Wert-Regelung wird entsprechend Natronlauge bzw. Salzsäure zugeführt. Bei dem beschriebenen Verfahren zur Herstellung dotierter Nickelhydroxide fallen demgemäß Neutralsalze im wesentlichen nur in stöchiometrischen Mengen entsprechend den Mengen der Dotierung an. Durch Zusatzanoden aus den Dotierungsmetallen oder durch Vorlegierung der Nickelanode mit den Dotierungselementen kann auch dieser Neutralsalzanfall vermieden werden.

10
15
20

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden dotierte Nickelhydroxide dadurch hergestellt, daß mit den Dotierungselementen legierte Nickel-Anoden eingesetzt werden.

25

Nach einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden mit Kobalthydroxid beschichtete Nickelhydroxide hergestellt. Hierzu wird vorzugsweise die aus dem Umpumpkreislauf der Elektrolysezelle ausgeschleuste Nickelhydroxid enthaltende Sole einer weiteren Elektrolysezelle zugeführt, deren Anode aus Kobalt besteht. Diese nachgeschaltete Elektrolysezelle, in der die Beschichtung des Nickelhydroxids mit Kobalt(II)hydroxid erfolgt, wird unter im wesentlichen gleichen Bedingungen

30

betrieben wie die vorgeschaltete Elektrolysezelle zur Erzeugung von Nickelhydroxid. Dabei wird das Verhältnis der Anodenflächen (bei gleicher Stromdichte) so gewählt, daß das gewünschte molare Verhältnis von Nickelhydroxid-Kern und Kobalhydroxid-Beschichtung hergestellt wird. Nach Abtrennung der mit Kobalhydroxid beschichteten Nickelhydroxid-Teilchen enthaltenden Sole aus dem Umpumpkreislauf der nachgeschalteten Elektrolysezelle mit Kobalt-Anode und weiterer Abtrennung der Feststoffteilchen von der Sole wird die Sole in den ersten Umpumpkreislauf zur Erzeugung des Nickelhydroxids zurückgeführt.

Nach einer weiter bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Nickelhydroxid aus dem Umpumpkreislauf der ersten Elektrolysezelle mittels einer Zentrifuge verdichtet ausgetragen, wobei kleinere Nickelhydroxid-Kristalle in der zurückgeführten Sole verbleiben und in die erste Elektrolysezelle zurückgeführt werden. Die verdichtete Suspension mit Nickelhydroxid-Teilchen wird dem im wesentlichen getrennten Umpumpkreislauf der nachgeschalteten Elektrolysezelle mit Kobalt-Elektrode zugeführt. Auf diese Weise gelingt es, besonders gleichmäßige Nickelhydroxid-Teilchen zu erzeugen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert:

Figur 1 zeigt eine erste Ausführungsform der Erfindung zur Herstellung von dotiertem oder undotiertem Nickelhydroxid.

Figur 2 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von mit Kobalhydroxid beschichtetem Nickelhydroxid.

Figur 3 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung zur Herstellung von beschichtetem Nickelhydroxid mit besonders gleichmäßiger Teilchengrößenverteilung.



Figur 4 zeigt eine REM-Aufnahme des gemäß Beispiel erzeugten Nickelhydroxids.

Figur 1 zeigt eine Elektrolysezelle 1, die eine Kathode 2 und eine Anode 3 enthält. Die Elektrolysesole wird im Boden der Zelle 1 über die Pumpe 4, den Wärmeaustauscher 5 sowie die pH-Sonde 6 umgepumpt. In den Umpumpkreislauf wird, wie durch Pfeil 7 angedeutet, in Abhängigkeit von der pH-Messung 6 Alkalihydroxid bzw. Salzsäure zudosiert. Aus dem Umpumpkreislauf wird mittels Pumpe 9 Nickelhydroxid-Suspension ausgeschleust und der Feststoffabtrennvorrichtung 10 zugeführt. Der Feststoff wird, wie durch Pfeil 12 angedeutet, ausgeschleust. Die von Feststoff befreite Sole wird über die Elektrolytaufarbeitung 16 gegebenenfalls unter Wasserzugabe 15 mittels Pumpe 11 in den Umpumpkreislauf zurückgeführt. Ferner ist, wie durch die Pfeile 8 angedeutet, eine Einleitmöglichkeit vorgesehen, durch die Ammoniak-Verluste substituiert werden können. Durch die Einleitung 8a können ferner Dotiersalzlösungen in den Umpumpkreislauf eingeleitet werden. Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist die Abtrennvorrichtung 10 in Form einer Siebzentrifuge ausgebildet, die so gefahren wird, daß feinteilige Nickelhydroxid-Teilchen mit dem Filtrat über Pumpe 11 in den Umpumpkreislauf zurückgeführt werden. Während der Elektrolyse erzeugtes Wasserstoffgas wird oberhalb des Füllvolumens der Zelle, wie durch Pfeil 13 angedeutet, abgezogen.

Figur 2 zeigt eine erste Elektrolysezelle 1 mit Nickelanode 3, wobei im übrigen gleiche Bezugszeichen die gleichen Elemente wie in Figur 1 bezeichnen. Der Elektrolysezelle 1 ist eine zweite Elektrolysezelle 20 mit Kobaltelektrode 23 nachgeschaltet. Die Sole wird entsprechend über Pumpe 24 und Wärmeaustauscher 25 umgepumpt. Dem Umpumpkreislauf wird die über Pumpe 9 aus dem Umpumpkreislauf der Elektrolysezelle 1 ausgeschleuste Nickelhydroxid-Suspension zugespeist. Eine entsprechende Menge an mit Kobalhydroxid beschichtetem Nickelhydroxid enthaltende Suspension wird über Pumpe 29 ausgeschleust und in die Abpumpvorrichtung 30 eingeleitet. Das Filtrat wird über Pumpe 11 in den Umpumpkreislauf der Elektrolysezelle 1 zurückgeführt. Der von der Sole abgetrennte Feststoff wird, wie

durch Pfeil 32 angedeutet, ausgeschleust und der Waschung und Trocknung zugeführt.

5 Figur 3 zeigt eine Ausführungsform der Erfindung wie in Figur 2, wobei jedoch eine zusätzliche Trennzentrifuge 42 vorgesehen ist, mittels der die Solekreisläufe der Elektrolysezellen 1 und 20 getrennt werden, wobei nur die mit der Trennzentrifuge 42 abgetrennten größeren Nickelhydroxid-Partikel in den Umpumpkreislauf der Elektrolysezelle 20 überführt werden und kleinere Nickelhydroxid-Teilchen über die Sole der Zirkulationspumpe 11 in die Elektrolysezelle 1 zurückgeführt werden.

Beispiel

Es wird eine Versuchsanordnung gemäß Figur 1 eingesetzt. Elektrolysezelle 1 hat ein Fassungsvermögen von 2,3 l und ist mit einer Nickelanode und einer Nickelkathode mit je 400 cm² Elektrodenfläche ausgerüstet. Die im Umpumpkreislauf umgepumpte Sole weist einen Gehalt von 44,6 g/l Natriumchlorid und 2,6 g/l Ammoniak auf. Über Zulauf 8a werden stündlich 48 g einer wässrigen Dotierungslösung enthaltend 34 g/l Kobalt und 51,5 g/l Zink in Form ihrer Chloride eingespeist. Über Zulauf 7 wird zur Einstellung des pH-Wertes auf 10,3 1-molare Natronlauge bei einer Sole-Temperatur von 55°C zugespeist. Zur Aufrechterhaltung der stationären NH₃-Konzentration werden über Zulauf 8 ca. 10 ml/h NH₃-Lösung (50 g NH₃/l) eingespeist. Die Stromdichte in der Elektrolysezelle beträgt 1000 A/m². Es werden stündlich 43,8 g Nickel anodisch oxidiert. Die Spannung zwischen den Elektroden beträgt ca. 2 Volt. Das bei 12 ausgeschleuste Nickelhydroxid wird zuerst mit VE-Wasser, danach mit 1-molarer Natronlauge und anschließend erneut mit VE-Wasser gewaschen und im Umlufttrockenschrank bei einer Temperatur von 70°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt stündlich 76 g.

Die Analyse ergibt ein Produkt mit 57,5 Gew.-% Nickel, 1,95 Gew.-% Kobalt, 2,94 Gew.-% Zink, 17 ppm Natrium, 300 ppm Chlor und einem Ammoniakgehalt von weniger als 40 ppm.

Die Klopfdichte des Produktes beträgt 2,1 g/cm³, die spezifische Oberfläche nach BET 15,6 m²/g und die mittlere Teilchengröße 3,1 µm (Mastersizer D50).

Figur 4 zeigt eine REM-Aufnahme des sphärischen Nickelhydroxids.

Die röntgenografisch bestimmte Kristallitgröße beträgt 69 Å, FWHM beträgt 0,92°2θ.

Der Batterietest nach AWTB/3. Entladezyklus ergibt eine spezifische Kapazität von 270 mAh, entsprechend einer Ni-EES(Ein-Elektronen-Schritt)-Ausnutzung von 103%.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von sphärischem Nickelhydroxid durch anodische Auflösung einer Nickelelektrode und Fällung von Nickelhydroxid in einer vollständig durchmischten Elektrolysezelle, dadurch gekennzeichnet, daß eine Elektrolysesole mit einem Gehalt von 20 bis 50 g/l Chloridionen und 1 bis 7 g/l Ammoniak mit einem pH-Wert von 9,5 bis 11,5 und einer Temperatur von 45 bis 60°C eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysesole vor der Einleitung in die Elektrolysezelle durch Zugabe von Alkalihydroxid bzw. Salzsäure auf einen pH-Wert von 10 bis 10,5 eingestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwälzgeschwindigkeit der Sole mindestens 20 cm/s beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von Chloridionen zu Ammoniak 2 bis 10 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Verweilzeit der Elektrolysesole in der Zelle 1 bis 5 Stunden beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyse kontinuierlich ein oder mehrere Dotierungsmetallionen aus der Gruppe Co, Zn, Mg, Cu, Cr, Fe, Sc, Y, La, Lanthanoide, B, Ga, Mn, Cd und Al zugeführt werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Nickelhydroxidpulver dispergiert enthaltende Sole aus der Zelle ausge-

schleust, das Nickelhydroxidpulver abtrennt und die Sole in die Elektrolysezelle zurückgeführt wird.

-
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Nickelhydroxidpulver dispergiert enthaltende Sole aus der Elektrolysezelle ausgeschleust und in eine nachgeschaltete Elektrolysezelle eingeleitet wird, wobei die weitere Elektrolysezelle Anoden aus Kobaltmetall aufweist.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Kobaltmetall enthaltenden Elektrolysezelle Kobalhydroxid-beschichtetes Nickelhydroxidpulver enthaltende Sole ausgeschleust, das Nickelhydroxidpulver abtrennt und die Sole in die Elektrolysezelle mit Nickelelektroden zurückgeführt wird.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dotierungselementen durch anodische Oxidationen der entsprechenden Metalle erzeugt werden.
- 20 11. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Nickelhydroxid-Pulvers als Elektrodenmaterial in Sekundärbatterien.
12. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten Nickelhydroxid-Pulvers als Vorstoff zur Herstellung ultrafeiner Nickel-Metallpulver.

Fig. 1

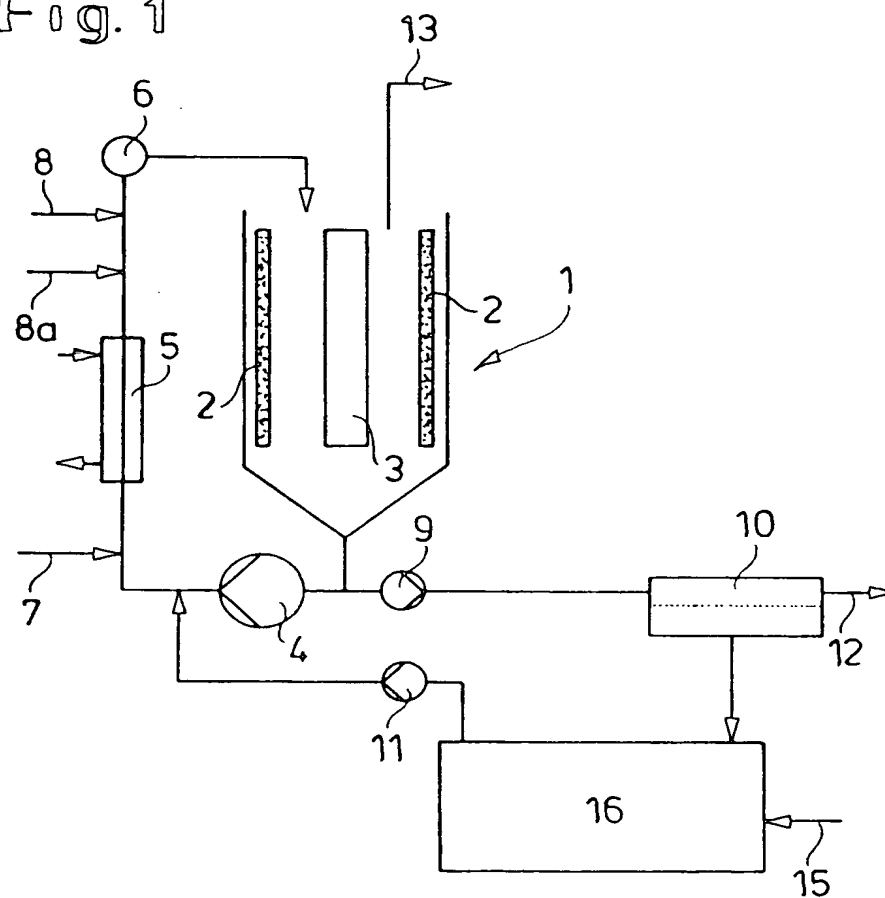


Fig. 2

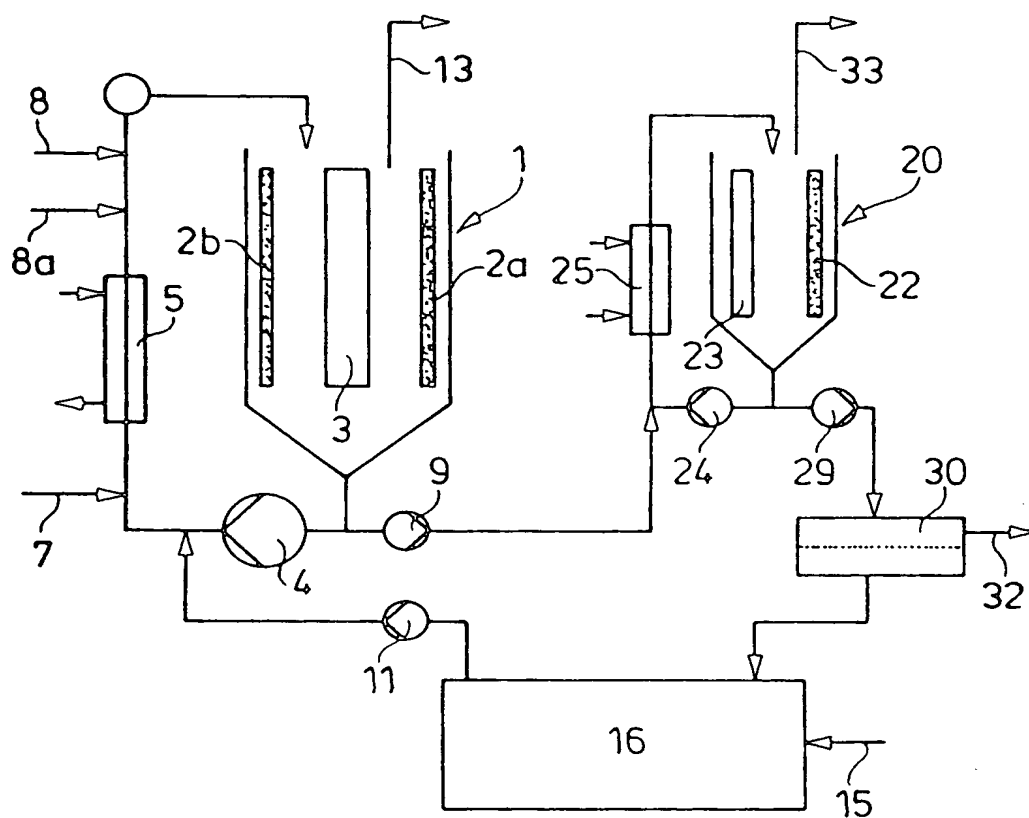


Fig. 3

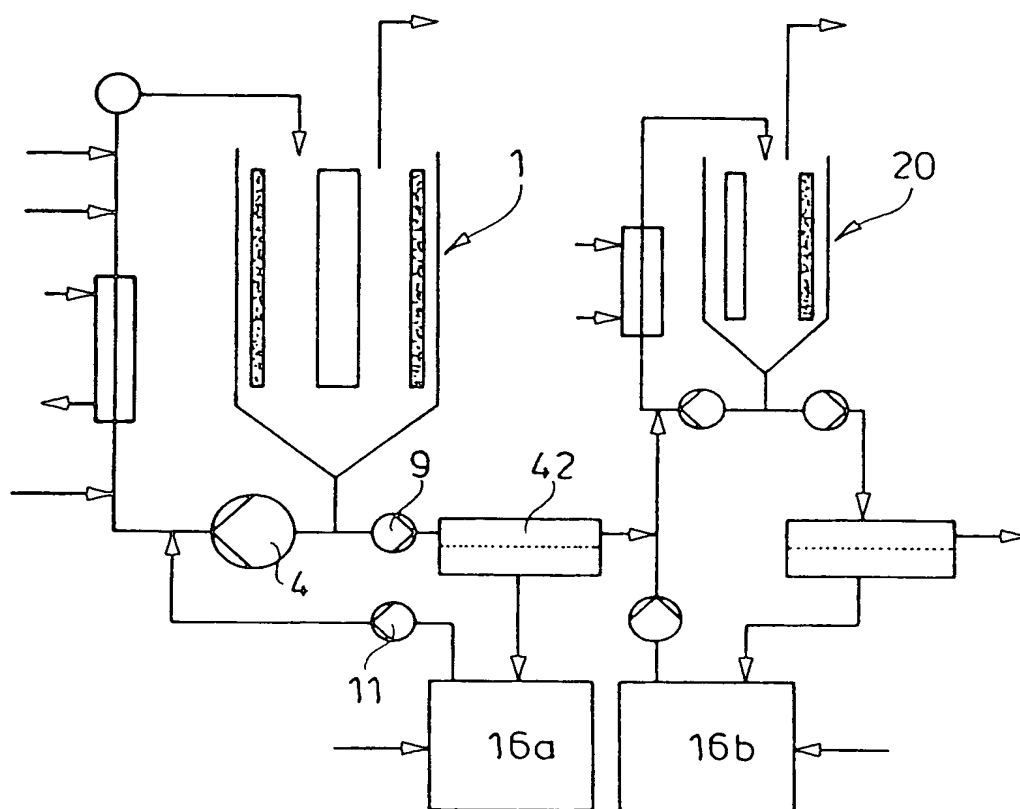
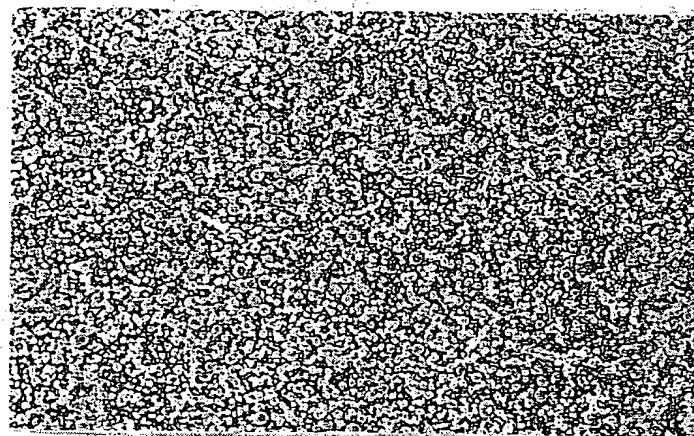


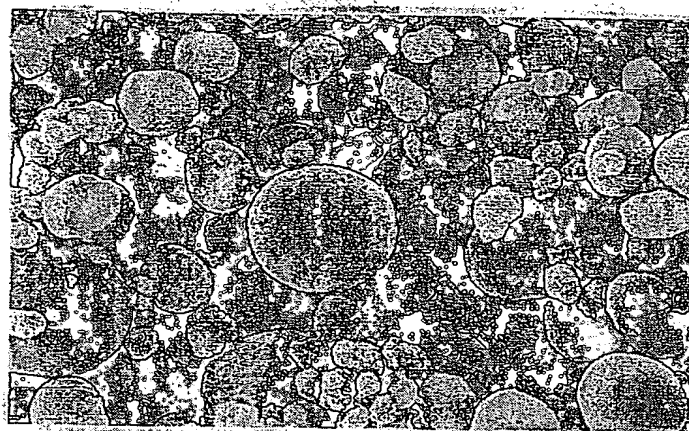
Fig. 4



00001240

30 μm

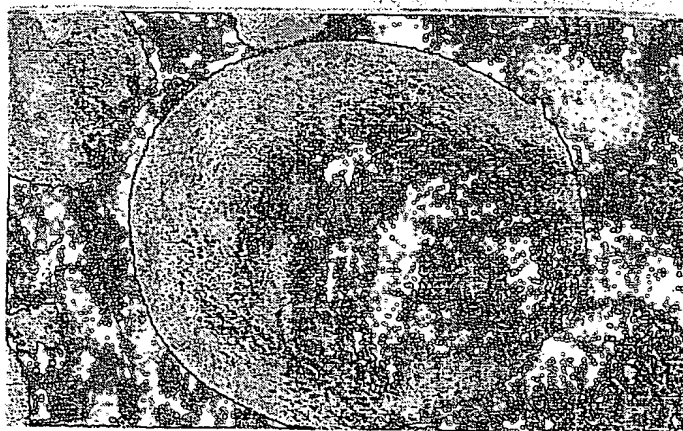
HCST



00001241

3 μm

HCST



00001242

1 μm

HCST

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C25B1/00 H01M4/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C25B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 132, no. 20, 15 May 2000 (2000-05-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 270972, YANG, CHANGCHUN ET AL: "Preparation of nickel hydroxide by electrolysis" XP002149887 abstract & CN 1 210 153 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY, PEOP. REP. CHINA) 10 March 1999 (1999-03-10) ---	1,4,11
A	WO 95 33084 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 7 December 1995 (1995-12-07) page 5, line 10 -page 6, line 34 page 11, line 1 - line 24 figure 1 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2000

Date of mailing of the international search report

27/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/03684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 1210153 A	10-03-1999	NONE	
WO 9533084 A	07-12-1995	DE 4418440 C	28-09-1995
		AT 186336 T	15-11-1999
		CA 2167674 A	07-12-1995
		CN 1151193 A	04-06-1997
		DE 59507178 D	09-12-1999
		EP 0715659 A	12-06-1996
		FI 960354 A	25-03-1996
		JP 9502226 T	04-03-1997
		NO 955168 A	19-12-1995
		US 5660709 A	26-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03684

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C25B1/00 H01M4/52

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C25B H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 132, no. 20, 15. Mai 2000 (2000-05-15) Columbus, Ohio, US; abstract no. 270972, YANG, CHANGCHUN ET AL: "Preparation of nickel hydroxide by electrolysis" XP002149887 Zusammenfassung & CN 1 210 153 A (ZHENGZHOU UNIVERSITY, PEOP. REP. CHINA) 10. März 1999 (1999-03-10)	1,4,11
A	WO 95 33084 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 7. Dezember 1995 (1995-12-07) Seite 5, Zeile 10 - Seite 6, Zeile 34 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 24 Abbildung 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Oktober 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo.nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Groseiller, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern: 315 Aktenzeichen

PCT/EP 00/03684

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 1210153	A	10-03-1999	KEINE	
WO 9533084	A	07-12-1995	DE 4418440 C	28-09-1995
			AT 186336 T	15-11-1999
			CA 2167674 A	07-12-1995
			CN 1151193 A	04-06-1997
			DE 59507178 D	09-12-1999
			EP 0715659 A	12-06-1996
			FI 960354 A	25-03-1996
			JP 9502226 T	04-03-1997
			NO 955168 A	19-12-1995
			US 5660709 A	26-08-1997